

1/9/6

DIALOG(P) File 351:Derwent CPI  
(c) 1901 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001611781

WPI Acc No: 1976-56205X/197630

**Polyurethane solns, prodn. with reproducible viscosity - by adding prim,  
or sec. monoamine, then monoisocyanate at desired stage**

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2500911	A	19760715				197630 B
DE 2500911	B	19800110				198003

Priority Applications (No Type Date): DE 2500911 A 19750111

Abstract (Basic): DE 2500911 A

In the prodn. of polyurethane (I) solns. from organic di-isocyanate(s) (II) opt. contg. minor amts. of triisocyanate, polyhydroxy cpd(s) (III) with an ave. mol. wt. of 400-500 and opt. a chain extender (IV) with a mol. wt. of 60-400 and a min. of 2 NCO-reactive H atoms/mol. in the presence of organic solvent(s) for (I), which is inert towards (II), (III) and (IV), the ratio of NCO-reactive H atoms in (III) + (IV) to the NCO gps. in (II) being 1:0.95-1, the NCO gps. still present in the (I) soln. after reaching the desired final viscosity are reacted with an excess of a prim. and/or sec. monoamine and then the residual monoamine is bound by addn. of a monoisocyanate. The solns. can be used for all purposes requiring solns. of constant viscosity and accurate reproducibility of the props. of the prodn., e.g. as binder for magnetic tape coatings, leather finishes, plastics lacquers and metal coatings and also for the prodn. of cast films etc. (I) solns. with reproducible and regulable viscosity are obt'd.

Title Terms: POLYURETHANE; SOLUTION; PRODUCE; REPRODUCE; VISCOSITY; ADD;  
PRIMARY; SEC; STAGE

Derwent Class: A25

International Patent Class (Additional): C08G-018/03

File Segment: CPI

⑤

Int. Cl. 2:

C08 G 18/08

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 00 921 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 25 00 921

⑫

Aktenzeichen: P 25 00 921.6-44

⑬

Anmeldetag: 11. 1. 75

⑭

Offenlegungstag: 15. 7. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒ ㉓

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlösungen

⑦①

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

Erfinder: Hartmann, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof; Lehner, August, Ing. (grad.), 6701 Roedersheim

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 25 00 921 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlösungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlösungen mit reproduzierbarer und definiert einstellbarer Viskosität.

Die Herstellung von Polyurethanen in Lösung durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten mit organischen Verbindungen, die Wasserstoffatome enthalten, welche mit Isocyanatgruppen reagieren, gehört seit langem zum Stand der Technik. Derartige Polyurethane werden in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten eingesetzt. Es ist jedoch vor allem im Produktionsmaßstab sehr schwierig, mit genügender Genauigkeit reproduzierbare Produkte mit gleichförmigen physikalischen Eigenschaften zu erzeugen, wenn die Ausgangsverbindungen für die Polyurethansynthese in etwa äquivalenten Mengen miteinander umgesetzt werden, d. h. bei einem NCO/OH-Verhältnis zwischen etwa 0,95 : 1 und 1,10 : 1. Die Ursache für die mangelnde Reproduzierbarkeit der Eigenschaften von Polyurethanen liegt in einer Anzahl von möglichen Nebenreaktionen, welche von schwer zu kontrollierenden Parametern abhängen.

Der wichtigste dieser Parameter ist das NCO/OH-Verhältnis selbst, welches in der Praxis nur innerhalb eines Bereiches von etwa  $\pm 1\%$  konstant gehalten werden kann. Schon eine geringe Schwankung im NCO/OH-Verhältnis führt zu großen Änderungen in den rheologischen Eigenschaften, wie etwa Schmelzindex, Lösungsviskosität und Gehalt an hochvernetzten Teilchen.

Die Unterschiede des NCO/OH-Verhältnisses können sowohl durch Wäge- oder Dosierfehler als auch durch nicht genügende Reinheit der Reaktionspartner und der Lösungsmittel, z. B. durch Wasser, sowie durch geringe Schwankungen des Molekulargewichtes bei den Polyolen, entstehen.

Um Verfahrensprodukte von einheitlicher und reproduzierbarer Qualität herzustellen, ist es daher notwendig, die Polyadditionsreaktion so zu kontrollieren, daß beim Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrades bzw. der gewünschten Viskosität der Polyurethanlösung die Polyaddition ohne störende Nebenreaktionen beendet werden kann.

Es ist bekannt, daß man die Polyaddition durch Zusatz von monofunktionellen H-aciden Verbindungen, wie primären und sekundären Alkoholen oder Aminen, beenden kann.

So wird nach einem Verfahren, das in der kanadischen Patentschrift 888 781 beschrieben ist, ein primärer Alkohol zugesetzt, um die Polyadditionsreaktion abubrechen. Um mit monofunktionellen Alkoholen einen schnellen Kettenabbruch zu erzielen, muß man jedoch einen großen Überschuß an Alkohol verwenden. Dies führt aber bei vielen Polyurethanen, besonders bei Polyesterurethanen, zu Kettenabbaureaktionen.

Nach DT-OS 1 906 555 ist zwar eine rasche Kettenabbruchreaktion durch Zusatz eines Monoamins möglich, doch ist es sehr schwierig, genau die notwendige Menge an Monoamin zuzugeben. Ein Überschuß an Monoamin bewirkt einen Kettenabbau, ein Unterschuß dagegen einen weiteren Kettenaufbau des Polyurethans.

In der DT-OS 2 323 393 wird vorgeschlagen, das Reaktionsgemisch mit einem Zusatz an sekundären Alkoholen zu versehen. Man erreicht dabei zwar eine geringere, aber für viele Anwendungsgebiete noch zu große Streubreite der Viskosität der PUR-Lösungen bei Schwankungen des NCO/OH-Verhältnisses bis ca. 4 %.

Aus der DAS 1 694 127 ist außerdem bekannt, zur Verminderung des Molekulargewichtes bzw. um - trotz einer gewissen Molekülverzweigung - noch lösliche Polyurethane zu erhalten, monofunktionelle Verbindungen in untergeordneten Mengen (bezogen auf den NCO-Gehalt) mitzuverwenden, z. B. Butylamin, Butylsemicarbazid oder N,N'-Dimethylhydrazin. Dies führt jedoch zwangsweise zu hohen

2500921

Schwankungen in den Endviskositäten der PUR-Lösungen. Ferner wird in der DT-PS 1 157 386 vorgeschlagen, bei zu niederem Molekulargewicht des Polyurethans bzw. Polyharnstoffurethans durch vorsichtige Zugabe weiterer - vorzugsweise weniger reaktiver aliphatischer Di- oder Triisocyanate - die gewünschte Lösungsviskosität einzustellen. Nach Erreichen der gewünschten Viskosität kann man hierbei zur Stabilisierung die Endgruppen des Polyurethans durch Reaktion mit Monoisocyanaten, z. B. Butylisocyanat, Anhydriden oder anderen acylierend wirkenden Substanzen, wie z. B. Säurechloriden, umsetzen. Nachteilig bei dieser Arbeitsweise ist neben der umständlichen Fahrweise die Tatsache, daß hierbei die Viskositätseinstellung sehr langsam vonstatten geht, und die Abbruchreaktion mit den Endgruppen nicht augenblicklich erfolgt, so daß sich keine exakt kontrollierbare Viskosität einstellen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren aufzuzeigen, das die oben geschilderten Nachteile bekannter Verfahren nicht aufweist und es ermöglicht, Polyurethane mit einheitlichen und reproduzierbaren mechanischen Eigenschaften und kontrollierter Viskositätseinstellung herzustellen. Gleichzeitig soll die Viskosität während der Polymerisationsreaktion so kontrolliert werden, daß mögliche Störungen noch während der Polyaddition behoben werden können. Es wurde nun gefunden, daß sich dies dadurch erreichen läßt, daß man dem Reaktionsgemisch aus Polyhydroxyverbindungen und Polyisocyanaten bei Erreichen der gewünschten Endviskosität einen Überschuß eines Monoamins, bezogen auf noch vorhandene Isocyanatgruppen, zusetzt, wobei die im Reaktionsgemisch noch vorhandenen NCO-Gruppen sehr schnell umgesetzt werden und anschließend das restliche Monoamin mit einem Monoisocyanat bindet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlösungen aus

- (A) mindestens einem organischen Diisocyanat, das gegebenenfalls untergeordnete Mengen eines Triisocyanats enthält,
- (B) mindestens einer Polyhydroxyverbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 und gegebenenfalls

/4

609829/0720

(C) einem Kettenverlängerungsmittel, das ein Molekulargewicht zwischen 62 und 400 aufweist und pro Molekül mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome enthält,

in Gegenwart von

(D) mindestens einem organischen Lösungsmittel für Polyurethane, das sich gegenüber den Komponenten (A) bis (C) indifferent verhält,

mit der Maßgabe, daß das Verhältnis der mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatome der Komponenten (B) + (C) zu den Isocyanatgruppen der Komponente (A) 1 : 0,95 bis 1 : 1,1 beträgt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man nach Erreichen der gewünschten Endviskosität der Polyurethanlösung noch vorhandene Isocyanatgruppen mit einem Überschuß eines primären und/oder sekundären Monoamins umsetzt und anschließend das restliche Monoamin durch Zugabe eines Monoisocyanats bindet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, auf einfache Weise lagerfähige Polyurethanlösungen sowohl hinsichtlich ihrer Viskosität als auch hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften der daraus herzustellenden Endprodukte genau reproduzierbar herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt außerdem den großen Vorteil, auf einfache Weise die Polyaddition über die Viskosität zu überwachen und eventuell zu korrigieren, z. B. bei unterwünschtem OH-Überschuß (z. B. infolge eines Wägefehlers), bei dem die Viskosität nicht den gewünschten Endpunkt erreicht. Durch Zugabe geringer Mengen an Diisocyanat kann die Reaktion wieder in Gang gebracht und zu Ende geführt werden.

Als besonders günstig ist anzusehen, daß selbst bei 1 bis 4 % Schwankungen im OH/NCO-Verhältnis, Polyurethanlösungen in einem Toleranzbereich von weniger als  $\pm 10$  % in der Viskosität hergestellt werden können. Außerdem lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyurethane bei gleicher Zusammensetzung mit sehr unterschiedlichen Molekulargewichten, bzw. Viskositäten der Lösungen, gezielt herstellen.

2500921

Die Polyurethane können z. B. in einer Konzentration von 15 bis 35 % mit jeder gewünschten Viskosität zwischen z. B. 500 und 20 000 cP hergestellt werden. Ein weiterer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanlösungen ist ihre sehr gute Lagerstabilität. Vergleichende Viskositätsmessungen von 20%igen, 25%igen und 30%igen PUR-Lösungen zeigen nach 9 bis 12 Monaten Änderungen in der Viskosität von weniger als 15 %.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn nach dem Erreichen der gewünschten Viskosität der PUR-Lösung weniger als 0,8 %, vorzugsweise weniger als 0,25 % nicht umgesetzter NCO-Gruppen vorhanden sind. Werden nach Zusatz einer mindestens äquivalenten Menge eines monofunktionellen Amins nach etwa 0,1 bis 30 Minuten eine dem Amin in etwa äquivalente Menge Monoisocyanat zugegeben, so erhält man in engen Grenzen reproduzierbare Polyurethane (weniger als  $\pm 10$  % Viskositätsänderung). Die Menge der für den Kettenabbruch verwendeten Amine richtet sich nach dem OH/NCO-Verhältnis bei der Reaktion. Im allgemeinen wird das Kettenabbruchmittel und damit auch das Monoisocyanat in einer Menge von 0,1 bis 7 Äquivalent-%, vorzugsweise 0,5 bis 4 Äquivalent-%, bezogen auf das Diisocyanat, angewendet.

Als Kettenabbruchmittel werden erfindungsgemäß primäre und/oder bevorzugt sekundäre Monoamine verwendet.

Als Ausgangsstoffe (A), (B), (C) und (D) für die Herstellung der Polyurethanlösungen werden übliche Di- und Triisocyanate, Polyhydroxyverbindungen, Kettenverlängerungsmittel und organische Lösungsmittel für Polyurethane verwendet.

(A) Als Diisocyanate (A) sind für das erfindungsgemäße Verfahren die aus der Polyurethanchemie bekannten Verbindungen geeignet. Es können sowohl aromatische als auch aliphatische oder heterocyclische Diisocyanate verwendet werden, beispielsweise Äthylendiisocyanat, Äthylidendiisocyanat, Propylen-1,2-diisocyanat, 1,4-Butandiisocyanat, 1,6-Hexandiisocyanat, 1,8-Octamethylenendiisocyanat, Cyclohexylen-1,2-diisocyanat, m-Phenylen-

200921

diisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyldiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dichlor-4,4'-diphenyldiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat mit einer unverzweigten Kette von 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Hexahydrotoluylen-2,4- und -2,6-diisocyanat und Mischungen dieser beiden Isomeren, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Cyclohexan-1,3-diisocyanat, araliphatische Diisocyanate wie 1,3- und 1,4-Xylylendiisocyanat und aromatische Diisocyanate wie Toluylen-2,4- oder -2,6-diisocyanat und Mischungen dieser Isomeren, 4,4'-Phenylcyclohexylmethandiisocyanat, Phenyl-1,4-diisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenyläther-4,4'-diisocyanat und Naphthylen-1,5-diisocyanat. Auch 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan und Esterdiisocyanate von Carbonsäuren wie sie beispielsweise in den englischen Patentschriften 965 474 und 1 072 956 beschrieben sind, können ebenfalls als Diisocyanate im erfindungsgemäßen Verfahren Verwendung finden. Auch kleine Anteile an Triisocyanaten wie beispielsweise Benzol-1,3,5-triisocyanat oder p,p',p''-Triphenylmethantriisocyanat usw. können mitverwendet werden. Besonders bevorzugt als Komponente (A) sind p-Phenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Trimethylhexamethylendiisocyanat.

- (B) Als Polyhydroxylverbindungen (B) mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, vorzugsweise 800 bis 3000, eignen sich die für die Polyurethanherstellung üblichen Polyhydroxylverbindungen, wie z. B. Polyester, Polylactone, Polyäther, Polyacetale, lineare Polybutadiendiole und Polycarbonate, vorzugsweise solche mit zwei Hydroxylgruppen pro Molekül. Derartige geeignete Polyhydroxylverbindungen sind beispielsweise auch in Houben-Weyl, Band XIV/2, Makromolekulare Stoffe, Teil 2, Seiten 16 bis 18, beschrieben.

609829/0720

/7

Für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt geeignete Polyole, die im allgemeinen OH-Zahlen in einem Bereich von etwa 30 bis 180 aufweisen, sind z. B. Polyester aus Adipinsäure und Diolen, Polyäther auf Basis von Tetrahydrofuran, Polycarbonate und Polycaprolactone.

- (C) Als gegebenenfalls mitzuverwendende Kettenverlängerungsmittel (C) mit Molekulargewichten zwischen 62 und 400, die pro Molekül mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten, eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren niedermolekulare Diole und/oder sterisch gehinderte aliphatische und/oder cycloaliphatische Diamine und/oder sec. Diamine und/oder mehrfunktionelle Alkohole mit einem Molekulargewicht von nicht mehr als 400, vorzugsweise 60 bis 300, und/oder Wasser bzw. wasserabspaltende Mittel.

Als niedermolekulare Diole kommen geradkettige oder verzweigte aliphatische Diole mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder cycloaliphatische Diole in Frage, wie z. B. Äthandiol-1,2, Propandiol-1,3, Propandiol-1,2, Butandiol-1,4, Butandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, Neopentylglykol und Cyclopentandiol; außerdem eignen sich als Komponente (C) beispielsweise Hexendiol-1,6, Butindiol-1,4, Diäthylenglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Mercaptoäthanol, Methyl-diäthanolamin und N,N'-Di-(hydroxyneopentyl)-piperazin.

Als Komponente (C) geeignete Diamine sind z. B. 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4-Dimethylaminocyclohexylmethan und N,N'-Dimethyläthylendiamin.

Die Diole bzw. Diamine werden zweckmäßigerweise in Mengen von bis zu 60, vorzugsweise 1,5 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die H-aciden Verbindungen (B) + (C), mitverwendet.

Als gegebenenfalls mitzuverwendende mehrfunktionelle Alkohole kommen z. B. Trimethylolpropan oder Glycerin in Frage; diese sollten jedoch in weniger als 15 Äquivalent-%, bevorzugt

unter 7 %, bezogen auf die H-aciden Verbindungen (B) + (C), verwendet werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind die Ausgangsstoffe (A), (B) und (C) in solchen Mengen einzusetzen, daß das Verhältnis der mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatome der Komponenten (B) und (C) zu den Isocyanatgruppen der Komponente (A) 1 : 0,95 bis 1 : 1,1 beträgt.

(D) Als organische, gegenüber den Komponenten (A), (B) und (C) indifferente Lösungsmittel (D) für Polyurethane kommen die üblichen Polyurethanlösungsmittel in Frage, wie Äther, vorzugsweise cyclische Äther wie z. B. Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ätherester wie z. B. Äthylglykolacetat, Ketone wie z. B. Cyclohexanon, und Amide wie z. B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid, sowie deren Gemische. Diese Lösungsmittel können gegebenenfalls mit anderen nichtreaktiven organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Estern oder Aromaten, beispielsweise Toluol oder Xylol, verschnitten werden.

Der Lösungsmittelgehalt der erfindungsgemäßen Polyurethanlösungen kann in weiten Grenzen schwanken und beträgt im allgemeinen zwischen 40 und 97, vorzugsweise 60 und 90 Gewichtsprozent.

Gegebenenfalls können auch für die Polyurethanherstellung übliche Katalysatoren, wie z. B. metallorganische Verbindungen, wie Diäthylzinn-dilaurat, Zinnoctoat oder Eisen(II)acetylacetonat, sowie tertiäre Amine, wie z. B. Triäthylendiamin oder Triäthylamin mitverwendet werden.

Zur erfindungsgemäßen Herstellung der Polyurethanlösungen kann z. B. folgendermaßen verfahren werden:

#### Einstufenreaktion

Alle Reaktionsteilnehmer (A), (B) und (C) werden 20- bis 90%ig, vorwiegend 30- bis 70%ig in Lösungsmittel (D) in das Reaktionsgefäß eingewogen und auf 20 bis 130°C, vorwiegend auf 30 bis

90°C, erwärmt. Im Laufe der Reaktion, die durch das Ansteigen der Viskosität ersichtlich ist, wird mit Lösungsmittel (D) auf die geforderte Endkonzentration verdünnt. Bei Erreichen der gewünschten Endviskosität wird die Reaktion erfindungsgemäß abgestoppt.

#### Zweistufenreaktion

Die Vorreaktion von Polyol (B) mit Diisocyanat (A) wird in einem Teil des Lösungsmittels (D) bei vorwiegend 30 bis 90°C durchgeführt, dann wird mit einem Diol und gegebenenfalls Triol (C) die Kette verlängert. Die weitere Fahrweise entspricht der Einstufenreaktion.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Monoamine eignen sich die üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen primären und/oder vorzugsweise sekundären Monoamine, wie z. B. Dimethylamin, Methyläthylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, n-Propylamin, Diisopropylamin, Äthylbutylamin, 1,1-Dimethylpropylamin, Tridecylamin, 2-Methoxyäthylamin, Di-2-methoxyäthylamin, Cyclohexylamin, N-Monomethylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, 2-Methylcyclohexylamin, Norbornylamin, Anilin, Benzylamin, Toluidin, Dibromanilin, Äthylphenylamin, 2-Amino-1-dimethylaminoäthan, Monomethyläthanolamin, Diäthanolamin, Monoisopropanolamin usw. Besonders geeignet sind sekundäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine wie z. B. Dibutylamin, Diäthylamin, Propylbutylamin und Dicyclohexylamin. Desgleichen eignen sich Gemische dieser Monoamine.

Als Monoisocyanate eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren die üblichen aliphatischen und/oder aromatischen Monoisocyanate. Beispiele für derartige Monoisocyanate sind Äthylisocyanat, Propylisocyanat, Butylisocyanat, Isobutylisocyanat, Phenylisocyanat, Dichlorphenylisocyanat, Bromphenylisocyanat, Methylphenylmonoisocyanat, Vinylisocyanat, Allylisocyanat oder einseitig blockierte Diisocyanate, z. B. aus 1 Mol Toluylendiisocyanat und 1 Mol Methanol.

Da Isocyanate mit einem Siedepunkt unter 80°C wegen ihrer hohen Toxizität schlecht handhabbar sind, werden für das erfindungs-

gemäße Verfahren vorzugsweise Monoisocyanate mit einem Siedepunkt von über 80°C und einem Molekulargewicht von weniger als 400, wie z. B. Phenylisocyanat, Octylisocyanat oder Bromphenylisocyanat, verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die danach hergestellten Polyurethanlösungen eignen sich vor allem für Anwendungsgebiete, die hohe Anforderungen an Viskositätskonstanz der Lösungen und genaue Reproduzierbarkeit der Eigenschaften der damit hergestellten Endprodukte stellen. Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanlösungen lassen sich vorteilhaft beispielsweise als Bindemittel für Überzüge, z. B. für Magnetbandbeschichtungen, Lederappreturen, Kunststofflackierungen und Metallbeschichtungen, sowie zur Herstellung von Gießfolien und ähnlichen Produkten verwenden.

Die Prüfung der Polyurethanlösungen wurde wie folgt durchgeführt:

- a) Bestimmung des Festgehaltes: ca. 2 g der Lösung werden 2 Stunden bei 120°C im Vakuum getrocknet und zurückgewogen.
- b) Die Viskosität wurde mit einem Viskotester VT 02 (Hersteller: Firma Gebr. Haake, Berlin) gemessen.
- c) Die Lagerstabilität wurde durch Prüfung der Verarbeitbarkeit und der Viskosität bestimmt.
- d) Die Reproduzierbarkeit wurde anhand der Viskosität der Lösungen und der mechanischen Eigenschaften der Elastomeren geprüft.

In den folgenden Beispielen werden für die Einsatzstoffe folgende Abkürzungen verwendet:

- PTHF 2000 = Polytetrahydrofuran (mittleres Molekulargewicht 2000)  
PE 2000 = Polyester aus Adipinsäure und Äthylenglykol (MG = 2000, OH-Zahl ca. 56)  
PE 2002 = Polyester aus Adipinsäure und Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6 (MG = 2000, OH-Zahl ca. 56)  
PE 940 = Polyester aus Adipinsäure und Butandiol-1,6 (MG = 940, OH-Zahl ca. 119)  
PE 1010 = Polyester aus Adipinsäure und Butandiol-1,4

(MG 1000, OH-Zahl ca. 112)

PE 2024	= Polyester aus Adipinsäure, Butandiol-1,4 und Neopentylglykol (MG = 2000, OH-Zahl ca. 56)
V	= Neopentylglykol
TR	= Trimethylolpropan
BD-1,4	= Butandiol-1,4
II	= Äthylenglykol
HD-1,6	= Hexandiol-1,6
MDI	= Diphenylmethandiisocyanat (= 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan)
TDI	= Toluylendiisocyanat
DAA	= Diäthanolamin
DBA	= Dibutylamin
StI	= Stearylisocyanat
PhI	= Phenylisocyanat
THF	= Tetrahydrofuran (< 0,05 % H <sub>2</sub> O)
DMF	= Dimethylformamid (< 0,05 % H <sub>2</sub> O)
Tol	= Toluol (< 0,05 % H <sub>2</sub> O)
DBZL	= Dibutylzinndilaurat

In den folgenden Beispielen handelt es sich bei den Mol-Angaben für die Polyhydroxyverbindungen um Werte, die aus den OH-Zahlen und den mittleren Molekulargewichten der Polyole errechnet wurden.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

In 250 Teilen THF (H<sub>2</sub>O-Gehalt 0,025 %) wurden 100 Teile (0,05 Mol) PE 2000 und 131,2 Teile (0,525 Mol) MDI vorgelegt. Das Gemisch wurde nach Zugabe von 0,02 Teilen DBZL unter Rühren auf 50°C erwärmt. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 50°C wurde im Laufe von 1 Stunde eine Lösung aus 167 Teilen THF, 45,8 Teilen (0,44 Mol) V, 0,9 Teilen (0,0067 Mol) TR und 0,05 Teilen DBZL bei 55°C unter Rühren zugegeben. Mit fortschreitender Reaktion erhöhte sich die Viskosität der PUR-Lösung. Die PUR-Lösung wurde jeweils nach dem Erreichen von 2000 bis 3000 cP bei 55°C stufenweise mit

jeweils 232, 185 und 278 Teilen THF, das 0,01 % DBZL enthielt, auf ca. 20 % verdünnt. Nachdem das ca. 20%ige Reaktionsgemisch bei ca. 55°C eine Viskosität von 2400 cP erreicht hatte, wurde die PUR-Lösung wie folgt weiterverarbeitet:

Beispiel 1 wurde wiederholt (= Beispiel 1a).

Die Polyurethanlösung nach Beispiel 1 und 1a wurde in jeweils 3 Teile geteilt.

Teil 1/1 enthielt keine weiteren Zusätze

Teil 1/2 wurde mit 10 Teilen Methanol vermischt

Teil 1/3 wurde mit 3 Teilen DBA vermischt und nach 3 Minuten wurden 3 Teile PhI zugegeben.

Diese Proben wurden in Flaschen gefüllt und ihre Viskosität in Abhängigkeit von der Lagerzeit gemessen.

Die Prüfungsergebnisse der erfindungsgemäß hergestellten Produkte 1/3 und 1a/3 und der Vergleichsbeispiele nach dem Stand der Technik sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

Probe	Zusatz	Viskosität in cP			
		10 Min. nach Zugabe der Zusätze bei 55°C	nach 4 h bei 22°C	nach 20 h bei 22°C	nach 10 Tagen bei 22°C
1/1	ohne	2500	12 000	100 000	vernetzt
1/2	CH <sub>3</sub> OH	2250	3 000	2 400	560
1/3	DBA+PhI	2550	4 800	5 000	4 700
1a/1	ohne	2500	7 000	80 000	vernetzt
1a/2	CH <sub>3</sub> OH	2300	3 200	2 800	950
1a/3	DBA+PhI	2500	4 900	5 200	5 100

Ergebnis:

ohne Zusatz:

Vernetzung

Zusatz von Methanol (nach CA-PS 888 781):

Kettenabbau

erfindungsgemäßer Zusatz von Amin + Isocyanat: Viskosität bleibt konstant

Beispiel 2

388 Teile (0,4125 Mol) eines Adipinsäure-Butandiol-1,4-Polyesters (OH-Zahl 119, MG: 940), 72 Teile (0,8 Mol) BD-1,4, 3,26 Teile (0,03 Mol) TR und 325 Teile (1,31 Mol) MDI wurden in 1000 Teilen DMF (frisch destilliert, H<sub>2</sub>O-Gehalt  $\leq 0,02\%$ ) in einem 4-Liter-Vierhalskolben unter Rühren und trockenem Stickstoffstrom gelöst und auf 55°C erwärmt. Mit fortschreitender Reaktion erhöhte sich die Viskosität der PUR-Lösung. Die PUR-Lösung wurde jeweils bei Erreichen von  $\sim 3500$  cP bei 55°C stufenweise auf die gewünschte Endkonzentration (9 Versuche zwischen 20 und 30 %) verdünnt. Die Versuche wurden bei verschiedenen Konzentrationen bzw. Viskositäten abgestoppt, indem nach Erreichen der entsprechenden Endkonzentration und der gewünschten Endviskosität jeweils 10 Teile DBA zugegeben wurden und nach 5 Minuten langem Rühren 10 Teile PhI eingerührt wurden. Die Versuchsdauer variierte je nach Konzentration und Viskosität von 2 bis 6 Stunden.

Wie Tabelle 2 zeigt, besteht die Möglichkeit bei gleicher Zusammensetzung des Polyurethans Polyurethanlösungen mit unterschiedlicher Konzentration und Viskosität bei gleichzeitiger hoher Lagerstabilität herzustellen.

Tabelle 2

Nr.	% Gehalt der PUR-Lösung	Viskosität in cP		
		nach dem Abstoppen bei 55°C	bei 20°C nach 24 Stunden	bei 20°C nach 9 Monaten Lagerzeit
2/1	30	2600	4500	4200
2/2	30	4200	7200	6800
2/3	30	5800	12500	10900
2/4	25	800	1350	1300
2/5	25	2900	5500	4900
2/6	25	6800	11900	10300
2/7	20	2000	3300	2900
2/8	20	2700	4600	4000
2/9	20	6000	11800	9600

609829/0720

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 2 beschrieben eine PUR-Lösung hergestellt, die eine Viskosität von 2300 cP 25%ig in DMF aufwies. Bei 55°C wurde der Ansatz in 3 Teile geteilt:

Teil 3/1 enthielt keine weiteren Zusätze

Teil 3/2 wurde mit 5 Teilen DBA vermischt

Teil 3/3 wurde mit 5 Teilen DBA vermischt und nach 2 Minuten wurden 3 Teile PhI zugegeben.

Die Ergebnisse der Viskositätsmessung sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Probe	Zusatz	Viskosität in cP				
		50°C 10 Min. nach Zusatz	45°C 2 Stdn. nach Zusatz	22°C 20 Stdn. nach Zusatz	22°C 2 Tage nach Zusatz	22°C 4 Wochen nach Zusatz
3/1	ohne	3250	7300	35000	vernetzt	-
3/2	DBA	1800	480	790	700	520
3/3	DBA+PhI	2250	3000	6300	6500	6400

Ergebnis:

ohne Zusatz:

Vernetzung

DBA-Zusatz (nach DT-OS 1 906 555):

Kettenabbau

erfindungsgemäßer Zusatz von DBA+PhI: Viskositätskonstanz

Beispiel 4

Unter Anwendung der in Beispiel 2 beschriebenen Reaktionsbedingungen wurden aus

0,494 Mol = 494 Teilen PE 1010,

0,767 Mol = 68,9 Teilen IV,

0,026 Mol = 3,48 Teilen TR und jeweils verschiedenen Mengen MDI

(1,313 bis 1,352 Mole) = 328,25 bis 338 Teile MDI, wobei das

OH/NCO-Verhältnis 1 : 1,01, 1 : 1,02, 1 : 1,03 bzw. 1 : 1,04 be-

trug, und jeweils 2690 Teilen DMF (ergibt jeweils ca. 25%ige

Polyurethanlösungen) PUR-Lösungen hergestellt. Die Versuchsdauer variierte zwischen 2 und 6 Stunden, je nach OH/NCO-Verhältnis.

Tabelle 4

Ver- such	NCO/OH- verhält- nis	Viskosität bei der Zu- gabe von DBA bei 55°C in cP	zuge- gebene Menge an DBA Teile	Viskos. bei der Zugabe von PhI bei 55°C in cP	zuge- gebene Menge an PhI Teile	Viskosität nach 24 h bei 22°C in cP	nach 7 Tagen bei 22°C in cP
4/1	1,01 : 1	2100	3	2000	3	5800	6000
4/2	1,02 : 1	2200	5	2000	5	5900	6250
4/3	1,03 : 1	2250	8	2100	8	6200	6100
4/4	1,04 : 1	2100	12	2000	12	5900	6300

Aus Tabelle 4 geht hervor, daß trotz unterschiedlichem NCO/OH-Verhältnis etwa die gleichen Endviskositäten erreicht werden.

Beispiel 4a

(Vergleichsbeispiel entsprechend Beispiel 4, aber ohne Abstoppen)

Tabelle 4a

Versuch	NCO/OH-Verhältnis	Viskosität nach 6 Stdn. bei 55°C	Viskosität nach 24 Stunden bei 22°C
4a/1	1,01 : 1	2800 cP	7900 cP
4a/2	1,02 : 1	7900 cP	35000 cP
4a/3	1,03 : 1	vernetzt	-
4a/4	1,04 : 1	vernetzt	-

# Beispiel 5

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Fahrweise, jedoch unter Verwendung der in Tabelle 5/1 angegebenen Ausgangsstoffe wurden Polyurethanlösungen hergestellt.

Tabelle 5/1

Ver- such	PUR-Zusammensetzung in Mol/Ansatz				OH/NCO-Ver- hältnis	Teile Lösungs- mittel	Zusatz von (Teilen)	Zusatz von (Teilen)
	Polyol	Diol	Triol (TR)	Diisocyanat				
5a	0,25 PTHF 2000	0,9625 BD1,4	0,025	1,2625 MDI	1 : 1,01	2675 DMF	3 DBA	3 PhI
5b	0,25 PE 2002	0,9625 "	0,025	1,2750 "	1 : 1,02	2675 "	5 "	5 "
5c	0,25 PE 2020	0,9625 "	0,025	1,2750 "	1 : 1,02	2675 "	10 "	10 "
5d	0,3125 PE 940	0,8375 "	0,025	1,2750 "	1 : 1,02	2425 "	10 "	10 "
5e <sup>+++</sup>	0,0625 PTHF 2000							
	0,3125 PE 2000	0,4375 HD1,6 0,4625 HD1,4	0,025	1,3125 "	1 : 1,05	4900 THF <sup>+</sup>	10 "	10 "
5f	0,58125 PE 940	0,63125 BD1,4	0,025	1,3125 "	1 : 1,05	3850 THF <sup>+</sup>	10 "	10 "
5g	0,25 PE 940	0,9625 V	0,025	1,3125 "	1 : 1,05	3210 THF <sup>+</sup>	10 "	10 "
5h	0,4 PE 2002	0,7 BD1,4 0,6 HD1,6	-	1,988 TDI	1 : 1,04	2450 DMF/Tol <sup>++</sup>	8 DAA	9 "
5i	0,58 PE 1010	0,6325 BD1,4	0,025	1,3125 TDI	1 : 1,05	3850 THF <sup>+</sup>	6 "	15 StI
5k	0,25 PE 1010	0,9625 BD1,4	0,025	1,30 "	1 : 1,04	3210 DMF/Tol <sup>++</sup>	5 DBA	10 StI

+ THF = Tetrahydrofuran + 0,01 % DBZL

++ DMF/Tol enthält 0,02 % DBZL

+++ 0,7-facher Ansatz

2500921

Tabelle 5/2

Versuch	Viskosität bei 22°C in [cP] nach							
	1 Tag	63 Tagen	121 Tagen	225 Tagen	272 Tagen	283 Tagen	294 Tagen	nach 360 Tagen
5a	7800	7900	121	7500	225	7300		
5b	1 "	4800	5300	5100	225	5200		
5c	1 "	3800	3900	3700	223	3800		
5d	1 "	6000	6000	5900	221	5900		
5e	1 "	5200	5400	5300	272	5500		nach 360 Tagen
5f	1 "	6000	6300	6500	272	6500		5800 cP
5g	1 "	4900	5400	5400	223	5000		
5h	1 "	20100	20500	19800	206	19200		
5i	1 "	9500	9400	9800	204	9200		
5k	1 "	6400	6200	6200	204	6000		

609829/0720

2500921

Die Tabellen 5/1 und 5/2 zeigen, daß Polyurethane mit sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen in Lösung hergestellt werden können, wobei durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen stets sehr gute Lagerstabilitäten erzielt werden.

### Beispiel 6

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Fahrweise, jedoch mit folgenden Ausgangsstoffen:

0,1 Mol = 200 Teile PE 2024

0,385 Mol = 34,6 Teile BD-1,4

0,01 Mol = 1,34 Teile TR

0,51 Mol = 127,5 Teile MDI

wurde in Beispiel 6a mit dem 2,5fachen Ansatz und in Beispiel 6b mit dem 30fachen Ansatz jeweils eine Polyurethanlösung hergestellt.

Die Viskosität betrug in beiden Fällen bei 60°C jeweils ca. 3500 cP; nach Verdünnung der 30%igen Lösung auf 25 % betrug die Viskosität bei 60°C ca. 2500 cP. Dann wurden jeweils 10 Teile DBA eingeührt. Nach 5 bis 20 Minuten werden zu dieser Lösung (2200 cP) 10 Teile PhI zugegeben.

Tabelle 6

Versuch	Versuchsgröße	Viskosität bei der Aminzugabe bei 60°C [cP]	Viskosität bei der PhI-Zugabe bei 60°C [cP]	Viskosität bei 22°C nach	
				1 Tag [cP]	10 Tagen [cP]
6a/1	2,5fach	2500	2200	6500	6500
6a/2	2,5fach	2600	2250	6600	6700
6a/3	2,5fach	2500	2200	6700	6800
6b/1	30fach	2600	2300	7300	7200
6b/2	30fach	2500	2200	7100	7100
6b/3	30fach	2650	2200	6800	6700

Aus der Tabelle 6 erkennt man die gute Reproduzierbarkeit. Die Viskositätsunterschiede sind geringer als 10 %.

, /19

609829/0720

Beispiel 7

In 60 000 Teilen THF wurden 11 550 Teile PTHF 2000, 5150 Teile V, 105 Teile TR und 15 150 Teile MDI bei 25°C unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde nach Zugabe von 2,5 Teilen DBZL auf ca. 60°C erwärmt. Mit fortschreitender Reaktion erhöhte sich die Viskosität der Polyurethan- (= PUR-) Lösung. Die PUR-Lösung wurde jeweils bei Erreichen von ca. 1500 cP bei 62°C mit THF stufenweise auf die Endkonzentration von 15 % verdünnt. Um den Einfluß des Molekulargewichtes auf die mechanischen Eigenschaften zu zeigen, wurden während des Polymerisationsvorganges 5mal jeweils 10 000 Teile der PUR-Lösung entnommen und mit 50 Teilen DBA vermischt. Nach ca. 3 Minuten wurde dann diese Lösung mit 50 Teilen PhI vermischt. Die genaue Versuchsdurchführung ist aus der Tabelle 7a, das Ergebnis der Prüfung der mechanischen Eigenschaften der damit erhaltenen Filme ist aus Tabelle 7b ersichtlich.

Dieses Beispiel zeigt, daß beim üblichen Reaktionsablauf der Polyurethanbildung jeweils nur bei einem bestimmten Polyadditionsgrad bestimmte Eigenschaften erhalten werden. Sofern nicht gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren die Reaktion bis zu dem gewünschten Umsatz geführt und dort abgebrochen wird, erfolgt durch Weiterreaktion z.B. ein Abfall der mechanischen Eigenschaften. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es also möglich, die gewünschten Eigenschaften reproduzierbar einzustellen.

Tabelle 7a

## Polymerisationsverlauf

Probeentnahme nach [Minuten]	Temperatur der Poly- urethan- Lösung [°C]	Viskosität [cp]	Bemerkungen
0	29	-	Lösungsmittel und Reaktionsteilnehmer sind vermischt (exotherme Reaktion)
70	64	70	Die polymerisierende Lösung wurde auf 30 % verdünnt und 1 Teil DBZL zugegeben. Anschließend wurden 10 000 Teile dieser Lösung entnommen (Probe 1), mit 50 Teilen DBA und nach 3 Min. mit 50 Teilen PHI vermischt
95 120	58 63	550 1400	Es wurde auf 25 % verdünnt, 4 Teile DBZL zugegeben, 10 000 Teile dieser Lösung (Probe 2) entnommen und wie Probe 1 abgestoppt.
125 165	59 63	530 1600	Es wurde auf 18 % verdünnt, 4 Teile DBZL zugegeben, 10 000 Teile dieser Lösung (Probe 3) entnommen und wie Probe 1 abgestoppt.
170 225	58 65	400 1200	Es wurden 6 Teile DBZL zugegeben, 10 000 Teile dieser Lösung (Probe 4) entnommen und wie Probe 1 abgestoppt.
285	65	2200	Es wurden 10 000 Teile dieser Lösung (Probe 5) entnommen und wie Probe 1 abgestoppt.
340	65	3400	Es wurde auf 15 % verdünnt, 150 Teile DBA zugegeben und nach 5 Minuten mit 150 Teilen PHI vermischt (Probe 6)

2500921

Tabelle 7b

Prüfung der mechanischen Eigenschaften und Viskosität der 6 Proben

Probe Nr.	Feststoff- gehalt [%]	Viskosität in cP bei 23°C	Viskosität der mit THF auf 15 % ver- dünnten Proben in cP bei 23°C	F i l m e +	
				Reißkraft kg/cm <sup>2</sup> bei 23°C	Dehnung [%] bei 23°C
1	30,8	1550	50	515	336
2	25,1	1500	125	617	433
3	18,3	1050	340	745	573
4	18,3	2300	820	823	631
5	18,3	3700	1400	650	421
6	14,8	1900	1900	612	333

+ Die Filme wurden hergestellt, indem je nach Konzentration 150 bis 300 µ Naßfilme aufgezogen wurden, die dann 24 Stunden bei 25°C gelagert und 5 Tage bei 60°C im Vakuum getrocknet wurden. Die trockenen Filme hatten eine Filmdicke von 50 bis 60 µ.

609829/0720

Patentanspruch

2500921

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanlösungen aus

- (A) mindestens einem organischen Diisocyanat, das gegebenenfalls untergeordnete Mengen eines Triisocyanats enthält,
- (B) mindestens einer Polyhydroxylverbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 und
- (C) gegebenenfalls einem Kettenverlängerungsmittel, das ein Molekulargewicht zwischen 62 und 400 aufweist und pro Molekül mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome enthält,

in Gegenwart von

- (D) mindestens einem organischen Lösungsmittel für Polyurethane, das sich gegenüber den Komponenten (A) bis (C) indifferent verhält,

mit der Maßgabe, daß das Verhältnis der mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatome der Komponenten (B) + (C) zu den Isocyanatgruppen der Komponente (A) 1 : 0,95 bis 1 : 1,1 beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Erreichen der gewünschten Endviskosität der Polyurethanlösung noch vorhandene Isocyanatgruppen mit einem Überschuß eines primären und/oder sekundären Monoamins umsetzt und anschließend das restliche Monoamin durch Zugabe eines Monoisocyanats bindet.

BASF Aktiengesellschaft

h

/

609829/0720

The Enichem patent is United States Patent 6,114,461 to Preti et al. issued September 5, 2000 ( Filed February 21, 1997) it is to Process for the preparation of vinylaromatic copolymers reinforced with rubber.